

ANLAGE **EAB**INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 4 : C09D 7/00, 5/04	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 88/ 02389 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 7. April 1988 (07.04.88)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE87/00450 (22) Internationales Anmeldedatum: 1. Oktober 1987 (01.10.87) (31) Prioritätsaktenzeichen: P 36 34 183.5 P 37 04 084.7 P 37 24 824.3 (32) Prioritätsdaten: 3. Oktober 1986 (03.10.86) 10. Februar 1987 (10.02.87) 27. Juli 1987 (27.07.87) (33) Prioritätsland: DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HÜTTENES-ALBERTUS CHEMISCHE WERKE GMBH (DE/DE); Wiesenstraße 23-64, D-4000 Düsseldorf-Heerdt (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): VAN SANDE, Jan [BE/DE]; Rheinstraße 180, D-4060 Viersen 12 (DE).		(74) Anwälte: EIKENBERG, Kurt-Rudolf usw.; Schackstraße 1, D-3000 Hannover 1 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK, FI, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: THICKENER FOR THIXOTROPIC COATING MASSES (54) Bezeichnung: VERDICKUNGSMITTEL FÜR THIXOTROPE BESCHICHTUNGSMASSEN (57) Abstract <p>A thickener suitable for use with coating masses containing a water dilutable or compatible binder is composed of a hetero-polysaccharide reacted with an aminofunctional silane. The relationship between the amounts of hetero-polysaccharide and silane lies in the range of 10:1 to 1:5 parts by weight, preferably in the range 5:1 to 1:2. Preferably, the hetero-polysaccharide is swollen in water and contains between 1 - 3% by weight of solid matter and the aminofunctional silane is an aminoalkyltrialkoxysilane. Preferably, the proportion of thickener added to the coating mass is 0.1 - 20% by weight of solid matter, in relation to the total weight of the coating mass. Other additives may be added to the thickener in order to improve its rheological effects, such as a primary or secondary amine, preferably a diamine, in an amount not exceeding 10% by weight, and/or an expandable activated layered silicate, preferably bentonite, montmorillonite, illite, vermiculite and/or smectite, in amounts not exceeding 25% by weight, and/or a chelate compound, preferably titanium chelate and/or zirconium chelate in an amount not exceeding 10% by weight. These additive amounts refer always to the total weight of the coating mass. This thickener has proved to be remarkably effective in imparting thixotropic properties to coating masses having as binder a dispersion of synthetic resin in water, a water-soluble synthetic resin and/or a synthetic resin emulsion of the oil/water or water/oil type, mixed with a solvent if necessary. The thickener can be added to the coating mass as a reactive product ready for use, but it can also be formed in situ by adding to the coating mass one reactant after the other.</p>		

(57) Zusammenfassung Das beschriebene Verdickungsmittel ist für Beschichtungsmassen bestimmt, die ein mit Wasser verdünnbares oder verträgliches Bindemittel enthalten, und besteht aus einem mit einem aminofunktionellen Silan umgesetzten Hetero-Polysaccharid; wobei das Mengenverhältnis von Hetero-Polysaccharid zu Silan im Bereich von 10:1 bis 1:5, vorzugsweise im Bereich 5:1 bis 1:2 Gewichtsteilen liegt. Bevorzugt ist dabei vorgesehen, daß das Hetero-Polysaccharid im wassergequollenen Zustand mit einem Feststoffgehalt von 1 - 3 Gew.-% vorliegt und daß das aminofunktionelle Silan ein Aminoalkyltrialkoxysilan ist. Das Verdickungsmittel wird der Beschichtungsmasse zweckmäßig in einem Mengenanteil von 0,1 - 20 Gew.-% Feststoff, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungsmasse, zugesetzt. Dem Verdickungsmittel können zwecks Steigerung der rheologischen Wirksamkeit noch weitere Zusätze zugegeben sein, nämlich ein primäres oder sekundäres Amin, bevorzugt ein Diamin, in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%, und/oder ein quellfähig aktiviertes Schichtsilikat, bevorzugt Bentonit, Montmorillonit, Illit, Vermiculit und/oder Smectit, in einer Menge bis zu 25 Gew.-%, und/oder ein Chelatkomplex, bevorzugt Titanchelat und/oder Zirkoniumchelate in einer Menge bis zu 10 Gew.-%. Die Mengenangaben der Zusätze sind dabei jeweils auf das Gesamtgewicht der Beschichtungsmasse bezogen. Das Verdickungsmittel hat sich als hervorragend geeignet erwiesen zur Thixotropierung von Beschichtungsmassen, deren Bindemittel eine Kunstharz-Dispersion in Wasser, ein wasserlösliches Kunstharz und/oder eine ggfs. mit einem Lösemittel versetzte Kunstharz-Emulsion vom Typ Öl/Wasser oder Wasser/Öl ist. Es kann der Beschichtungsmasse als fertiges Umsetzungsprodukt zugesetzt sein, es kann ebenso aber auch in situ gebildet sein, indem die einzelnen Reaktionspartner aufeinanderfolgend der Beschichtungsmasse zugegeben sind.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT Österreich	FR Frankreich	MR Mauritien
AU Australien	GA Gabun	MW Malawi
BB Barbados	GB Vereinigtes Königreich	NL Niederlande
BE Belgien	HU Ungarn	NO Norwegen
BG Bulgarien	IT Italien	RO Rumänien
BJ Benin	JP Japan	SD Sudan
BR Brasilien	KP Demokratische Volksrepublik Korea	SE Schweden
CF Zentrale Afrikanische Republik	KR Republik Korea	SN Senegal
CG Kongo	LI Liechtenstein	SU Soviet Union
CH Schweiz	LK Sri Lanka	TD Tschad
CM Kamerun	LU Luxemburg	TG Togo
DE Deutschland, Bundesrepublik	MC Monaco	US Vereinigte Staaten von Amerika
DK Dänemark	MG Madagaskar	
FI Finnland	ML Mali	

Verdickungsmittel für thixotrope Beschichtungsmassen

Seit einiger Zeit erfreuen sich thixotrope Anstrichstoffe einer steigenden Beliebtheit. Diese Anstrichstoffe weisen eine gelartige Struktur auf, die unter der Wirkung der beim Auftragen erzeugten Scherkräfte zusammenbricht und sich anschließend im Ruhezustand wieder einstellt. Im Vergleich zu nicht-thixotropen Anstrichstoffen wird dadurch das Tropfen verringert oder sogar ausgeschaltet, es entstehen Anstriche ohne Gardinenbildung und Ablaufneigung, und außerdem ist auch eine größere Schichtstärke der Anstriche möglich. Die gelartige Struktur dieser Anstrichstoffe kann von einem leichten Gel bis zu einem starken Gel reichen und sogar auch so weit gesteigert sein, daß der Anstrichstoff im Ruhezustand eine feste Form annimmt (sog. "Kompaktanstrichstoff").

Eine Gruppe der bekannten thixotropen Anstrichstoffe basiert auf aushärtbaren wäßrigen Bindemittel-Dispersionen, die noch Pigmente, Füllstoffe und übliche Additive (wie Konservierungsmittel, Entschäumer, Trockenstoffe u. dgl.) enthalten können und die zur Erzeugung der Thixotropie-Eigenschaften mit einem Verdickungskolloid sowie einem Chelatkomplex als Strukturbildner versetzt sind. So beschreibt die DE-PS 1 242 306 ein wasserverdünnbares thixotropes Überzugsmittel auf der Grundlage eines

filmbildenden Homo- oder Copolymerisats von Vinylestern, Acryl- und Methacrylsäureestern, Styrol, Acrylnitril und Butadien, dem ein hydroxylgruppenhaltiges organisches Kolloid in Form von Stärke- oder Zellulosederivaten sowie Titanchelat zugesetzt sind. Weiterhin beschreibt die EP-A 144 135 einen Kompaktanstrichstoff, der sich im wesentlichen aus einer wäßrigen Latexpolymerdispersion, einem Verdickungskolloid vorzugsweise auf Zellulosebasis sowie Tonen, Zirkoniumchelate und/oder Titanchelat als Strukturhilfsmittel zusammensetzt.

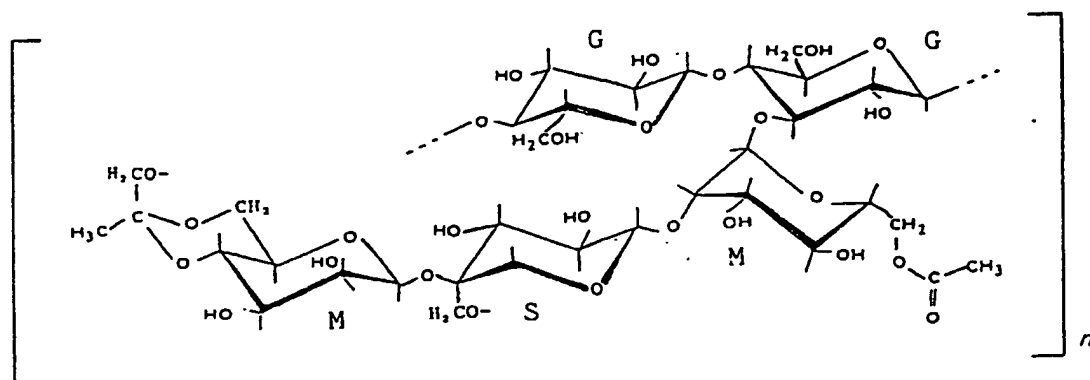
Bei einer weiteren Gruppe von bekannten thixotropen Anstrichstoffen auf Dispersionsbasis sind quellfähig aktivierte Schichtsilikate wie Bentonit, Montmorillonit, Illit, Vermiculit und insbesondere Smektit als Verdickungsmittel eingesetzt. Die Schichtsilikate werden dazu in feinteiliger Form unter Einsatz von Scherkräften in dem System dispergiert, wobei sich die einzelnen Schichtplättchen weitgehend bis vollständig voneinander lösen und in dem System eine kolloidale Dispersion oder Suspension bilden, die zu einer Gelstruktur führt. Das Gelgerüst kann dabei durch Zugabe von langkettigen organischen Polyelektrolyten wie Stärkeabbauprodukten, Zellulosederivaten, Pektinen oder Gelatine, die sich an die Schichtplättchen anlagern und ihrerseits ebenfalls eine Gelstruktur aufbauen können, stabilisiert werden.

Mit der Erfindung wird nun ein verbessertes Verdickungsmittel für Beschichtungsmassen vorgeschlagen mit dem Ziel, daß sich ein vorbestimmter thixotroper Zustand innerhalb kurzer Zeit nach der Herstellung der Masse (Größenordnung 1 h und weniger) einstellt und die Viskosität auch nach längerer Lagerung im wesentlichen konstant bleibt, also die Masse somit schon kurz nach der Herstellung gebrauchsfertig ist und dann auch über längere Zeiträume hinweg ihre Eigenschaften kaum mehr ändert.

Dieses Ziel wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß das Verdickungsmittel ein mit einem aminofunktionellen Silan umgesetztes Hetero-Polysaccharid ist, wobei das Mengenverhältnis

von Hetero-Polysaccharid zu Silan im Bereich von 10:1 bis 1:5, vorzugsweise im Bereich 5:1 bis 1:2 liegt.

Im Gegensatz zu den Homo-Polysacchariden wie Stärke- und Zellulosederivaten, deren Gerüst nur aus Glucose-Einheiten aufgebaut ist, bestehen die Hetero-Polysaccharide aus unterschiedlichen Monosaccharid-Einheiten und weisen normalerweise ein höheres Molekulargewicht auf, das meistens oberhalb von 2 Millionen liegt, aber auch schon mit 30 - 50 Millionen angegeben worden ist (wobei die Unterschiede dieser Werte vermutlich auf Assoziationsphänomenen beruhen). Sie werden normalerweise durch Fermentation von Kohlehydraten mit bestimmten Bakterien gewonnen. Ein typisches Beispiel eines Hetero-Polysaccharids ist durch die Formel



veranschaulicht. Hierbei handelt es sich um eine lineare Hauptkette (Doppel-Helix) aus 1,4-glycosidisch verknüpften Glucose-Einheiten (G) mit Seitenketten aus Mannose-Einheiten (M) und Glucuronsäure-Einheiten (S), wobei letztere gemischt als Kalium-, Natrium- und Calciumsalz vorliegen und bestimmte Mannose-Einheiten noch Carbonylgruppen (Ester) und Acetale enthalten. Diese Hetero-Polysaccharide sind nicht wasserlöslich, sondern quellen in Wasser auf und sind gegen mechanische Kräfte relativ stabil.

Ihr pH-Wert liegt bei einem Feststoffgehalt von 1 Gew.-% in Wasser zwischen 6 und 9. Bevorzugt werden sie im wassergequollenen Zustand mit einem Feststoffgehalt von 1 - 3 Gew.-% eingesetzt.

Das zur Umsetzung mit dem Hetero-Polysaccharid eingesetzte aminofunktionelle Silan ist bevorzugt ein Aminoalkyltrialkoxysilan. Hierbei haben sich beispielsweise als gut geeignet erwiesen (einzeln oder in Mischung miteinander)

- 3-Aminopropyl-triethoxysilan
- 3-Aminopropyl-methyl-diethoxysilan
- 3-Ureidopropyl-triethoxysilan
- 3-Aminopropyl-trimethoxysilan
- 3-Aminopropyl-tris-(2-methoxy-ethoxy-ethoxy)-silan
- N-Aminoethyl-3-aminopropyl-trimethoxysilan
- N-Aminoethyl-3-aminopropyl-methyl-dimethoxysilan.

Es ist bereits aus der US-PS 3,438,915 bekannt, Hetero-Polysaccharide der hier definierten Art anstelle von Methylcellulose, Bentonit o. dgl. Mitteln als Verdickungsmittel für insbesondere Acryl-Dispersionen einzusetzen. Demgegenüber beruht der Erfolg der Erfindung auf der Umsetzung des Hetero-Polysaccharids mit dem aminofunktionellen Silan. Diese Umsetzung kann "in situ" erfolgen, indem der Beschichtungsmasse die beiden Reaktionspartner beispielsweise in der Reihenfolge Hetero-Polysaccharid-Silan zugegeben werden, wobei das Hetero-Polysaccharid zweckmäßig 1 - 3%ig in Wasser vorliegt. Ebenso kann die Umsetzung aber auch getrennt erfolgen, also der Beschichtungsmasse ein bereits fertiges Umsetzungsprodukt z.B. in Form einer wäßrigen Paste zugesetzt werden. Die Thixotropie-Eigenschaften der Beschichtungsmasse werden dadurch praktisch nicht beeinflusst, sondern ergeben sich aus dem relativen Mengenverhältnis der beiden Reaktionspartner sowie dem Mengenanteil des Verdickungsmittels in der Beschichtungsmasse, der vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-% Feststoff liegt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungsmasse.

Dem Umsetzungsprodukt aus Hetero-Polysaccharid und Silan können noch weitere Zusätze zugegeben sein, welche die rheologische Wirksamkeit des Verdickungsmittels beeinflussen. Auch die Zugabe dieser weiteren Zusätze kann wahlweise "in situ" oder extern erfolgen, indem entweder die einzelnen Reaktionspartner in weitgehend beliebiger Reihenfolge direkt dem zu verdickenden bzw. zu thixotropierenden System zugegeben werden oder indem die Reaktionspartner für sich mit Wasser oder einem anderen geeigneten Lösemittel zu einer Paste verarbeitet werden, die dann dem zu verdickenden bzw. zu thixotropierenden System als bereits fertiges Umsetzungsprodukt zugesetzt wird. Der Einsatz solcher weiterer Zusätze beeinflusst das relative Mengenverhältnis von Hetero-Polysaccharid zu Silan sowie den Mengenanteil des erfindungsgemäßen Verdickungsmittels in der Beschichtungsmasse, wobei sich die für jeden Anwendungsfall günstigsten Werte leicht durch einfache Handversuche ermitteln lassen.

So ist eine Steigerung der rheologischen Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Verdickungsmittels durch Zugabe eines primären oder sekundären Amins möglich, das an der Umsetzung teilnimmt. Die Menge an Amin kann bis zu 10 Gew.-% betragen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungsmasse. Bevorzugt kommen dabei Diamine zum Einsatz, da diese besser zur Ausbildung des Gelzustandes beitragen, außerdem noch katalytisch wirken und eine stärkere Steigerung des Thixotropierungsgrades der Beschichtungsmasse ergeben. Als gut geeignet haben sich beispielsweise erwiesen (wiederum einzeln oder in Mischung miteinander)

Toluylen-2.6-diamin
3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan
Ethylen-1,2-diamin
Hexamethylen-1,6-diamin
Xylylendiamin
1,3,5-Triisopropylbenzol-2,4-diamin
Isophorondiamin.

Aber auch primäre und sekundäre Monoamine sind wirksam, wie z. B. Butylamin, Cyclohexylamin, Octylamin, Stearylamin, 2-Ethylhexylamin, Dibutylamin und Dicyclohexylamin. Außerdem können Alkoholamine mit gleicher Kohlenstoffzahl wie die entsprechenden Amine eingesetzt werden.

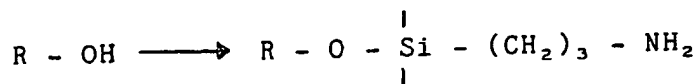
Auch durch Zugabe von quellfähig aktivierten Schichtsilikaten der eingangs beschriebenen Art in einer Menge bis zu 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungsmasse, läßt sich eine Steigerung der rheologischen Wirksamkeit des Umsetzungsproduktes aus Hetero-Polysaccharid und Silan sowie ggfs. Amin erreichen.

Das erfindungsgemäße Verdickungsmittel kann weiterhin noch mit einem Chelatkomplex in einer Menge bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungsmasse, zur Umsetzung gebracht sein, was zu einer nochmaligen Steigerung der rheologischen Wirksamkeit führt. Zweckmäßigerweise, aber nicht notwendigerweise wird der Chelatkomplex dabei nachträglich zugegeben, weil dies die Möglichkeit einer Interaktion mit dem Reaktionsprodukt aus Polysaccharid-(Schichtsilikat-Amin)-Silan schafft. Natürlich hat das zur Voraussetzung, daß das Reaktionsprodukt noch aktive, zur Interaktion mit dem Chelatkomplex fähige Gruppen enthält..

Als Chelatkomplex kommen bevorzugt Titanchelate zum Einsatz, es zeigen aber auch gewisse Zirkoniumchelate wie Kalium-Zirkonium-Carbonat sowie Mischungen von Titanchelaten und Zirkoniumchelaten die gleiche Wirkung. Die Titanchelate sind komplexe Verbindungen der Titansäure, bei denen wenigstens ein Teil der Wasserstoffatome der Titansäure mit organischen Resten, die noch koordinative Bindungen zum Titanatom eingehen können, verknüpft ist. In wäßrigen Lösungen reagieren sie zum sogenannten dimeren Alkyltitanat. Es kann sich dabei um Titansäureester handeln, die zwei Alkoxy- und zwei Aminoalkoxygruppen oder sogar drei oder vier Aminoalkoxygruppen je Titanatom haben. Auch können Titankom-

plexe von 2-Hydroxysäuren und deren Salze eingesetzt werden sowie Chelate aus β -Diketonen und β -Ketonsäureestern, die durch Alkoholyse in der Enolform mit niederen Alkylestern der Orthotitansäure reagieren können. Die Titanchelate sind schwer oder nicht hydrolysierbar. Sie enthalten zwischen 3 - 10 % Ti und liegen handelsüblich meistens in Lösungen vor. Als gut geeignet haben sich die unter dem geschützten Handelsnamen "Tilcom" erhältlichen Titanchelat-Typen erwiesen.

Der der Erfindung zugrunde liegende Reaktionsmechanismus ist noch ungeklärt und wegen der mannigfachen Reaktionsmöglichkeiten der eingesetzten Substanzen auch kaum präzise zu bestimmen. Bei der Reihenfolge Polysaccharid-Amin-Silan der Reaktionspartner kann eine der Möglichkeiten darin bestehen, daß die Carbonylgruppen des im wäßrigen System vorgelegten Polysaccharids mit dem Amin bzw. Diamin zu einem makromolekularen Polyamid reagieren und daß dann die verbleibenden OH-Gruppen des Polysaccharids (nachfolgend als R-OH bezeichnet, wobei R für den Rest des Polysaccharid-Moleküls steht) durch das Silan etwa in der Art



umgesetzt werden, also letztlich anstelle der OH-Gruppen freie (aktive) NH_2 -Gruppen entstehen und das Polysaccharid keine freien OH-Gruppen mehr enthält. Da die bevorzugten Silane trialkoxyfunktional sind, können sie auf diese Weise zu einer erhöhten Vernetzung des Polysaccharids beitragen. Auch die bevorzugten Diamine können die Vernetzung erhöhen, sie können aber auch z. B. mit nur einer Aminogruppe reagieren und dann Amidoamine ergeben, also zu zusätzlichen NH_2 -Gruppen führen.

Im Falle der zusätzlichen Zugabe eines Schichtsilikats kann davon ausgegangen werden, daß in Gegenwart von Wasser oder einem anderen geeigneten Lösemittel zunächst durch Austausch der Zwischenschicht-Kationen eine interkristalline Quellung des

Schichtsilikats erfolgt. Auch können sich bei höherem pH-Wert am Rande der Schichtplättchen negative Ladungen bilden, die ihrerseits austauschfähige Kationen halten können. Unter der Einwirkung von Scherkräften können sich die einzelnen Schichtplättchen dann voneinander lösen, wobei die ursprünglichen Zwischenschicht-Kationen wahrscheinlich diffuse Ionenschichten um die Schichtplättchen herum bilden und die sich abstoßenden elektrischen Ladungen zwischen den Ionenschichten das Gemisch stabilisieren. Eine wesentliche weitere Stabilisierung erfolgt dann durch das Polysaccharid, das sich an die Schichtplättchen anlagert.

Wenn die Reihenfolge der Zugabe der vorgenannten Reaktionspartner geändert wird, können Variationen dieses Reaktionsmechanismus auftreten, aber die Thixotropie-Eigenschaften werden dadurch praktisch nicht beeinflusst, so daß es auf die Reihenfolge der Zugabe der Reaktionspartner ebenso wenig ankommt wie darauf, ob die Umsetzung in situ erfolgt oder nicht.

Im Falle der Zugabe eines Chelatkomplexes als letzter Reaktionspartner ist anzunehmen, daß das umgesetzte Polysaccharid, das auch als "Polyamino-Polysaccharid" bezeichnet werden kann, über aktive NH_2 -, NH - oder verbliebene OH -Gruppen mit dem Chelatkomplex zur räumlichen Interaktion gebracht wird und daß auch an den aktiven Kanten der ggfs. eingesetzten Schichtsilikate Interaktionen entstehen. Da dies mit großer Interaktionsgeschwindigkeit erfolgt, entsteht verhältnismäßig rasch ein hochgradig vernetztes gelartiges Makromolekül, dessen Interaktions-Bindungen unter dem Einfluß von Scherkräften aufbrechen und sich nach Beendigung der Scherwirkung mit einer gewissen, durchaus erwünschten zeitlichen Verzögerung wieder reversibel zurückbilden.

Die rheologische Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Verdickungsmittels und der erreichte Thixotropierungsgrad läßt sich durch Auswahl bestimmter Reaktionspartner und ihrer relativen Mengenverhältnisse gezielt entsprechend dem jeweiligen Bedarf

von "leicht thixotrop" über die Stufen "thixotrop" und "stark thixotrop" bis zum Kompaktzustand oder Festzustand steuern. Ein besonders für den Kompaktzustand wichtiger Vorteil ist es dabei noch, daß das hochgradig vernetzte Makromolekül keine Neigung zur Synärese (Austreten des Wassers aus dem Gel, ohne daß dessen Struktur zusammenbricht) zeigt.

Das Einsatzgebiet des erfindungsgemäßen Verdickungsmittels ist nicht begrenzt, ein Einsatz ist überall dort möglich, wo Verdickungsmittel üblich sind oder zweckmäßig sein können. Demgemäß ist das Bindemittel im Rahmen der Erfindung beliebig, sofern es wasserverträglich ist.

Generell gibt es für die Bindemittel von wäßrigen, wasserverschneidbaren oder wasserverdünnbaren Beschichtungsmassen die folgenden drei Systeme (die als Klarlacksysteme oder als pigmentierte oder mit Farbmitteln versetzte Systeme ausgebildet sein können):

- A.) Dispersionen, die in Wasser durch Polymerisation von vinylogenen Monomeren wie (Meth-)acrylaten, Vinylacetat, Styrol usw. mittels geeigneter Peroxide, Emulgatoren und Schutzkolloiden erhalten worden sind.
 - B.) Wasserlösliche Alkydharze, d.h. Kondensationsprodukte aus Säuren und Alkoholen (einschließlich deren Ölmodifikaten) mit freien Carboxylgruppen, die zu einem Ammoniumsalz umgesetzt sind.
 - C.) Emulsionen vom Typ Öl/Wasser oder Wasser/Öl mit Bindemitteln auf der Basis von natürlichen Ölen oder synthetischen Triglyceriden, trocknend oder nicht-trocknend, auf der Basis von ölmodifizierten Alkydharzen, die lang-, mittel- oder kurzölig und ggfs. zusätzlich z.B. vinyl-, acryl-, epoxid- und/oder urethan-modifiziert sein können, oder auf der Basis von ungesättigten reaktiven (Prä-)Polymeren wie z.B. urethan-modifizier-
-

ten Acrylatharzen, Epoxyacrylharzen, ungesättigten Polyesterharzen, Polyesteracrylaten u. dgl., die mittels Elektronenstrahlung, UV-Strahlung, Mikrowellen oder Startern ausgehärtet werden können.

Diese Systeme haben ihre spezifischen Vorteile und Nachteile. So ist bei den Dispersionen die starke Wasserquellbarkeit der hieraus hergestellten Beschichtungsfilme zu vermerken sowie die mangelnde Haftung auf schwierigen (glatten) Substraten (da die Haftung nur mechanisch gesteuert wird) und die rein physikalische Trocknung des Beschichtungsfilmes. Eine chemische Vernetzung bei der Filmbildung ist meistens nur mit Zwei-Komponentensystemen möglich. Bei den wasserlöslichen Alkydharzen ist - vor allem in lufttrocknenden Systemen - nur eine beschränkte Lagerstabilität gegeben, bedingt durch den Angriff der Alkalien an der Esterbindung. Hierdurch wird das Bindemittel auf lange Sicht verseift, was zu einer Phasentrennung der Beschichtungsmasse in nicht appliziertem Zustand, d.h. bei Lagerung und zu einem Viskositätsabfall führt. Außerdem lassen sich damit helle Beschichtungsmassen kaum herstellen, da durch die mitverwendeten Alkalien eine Verfärbung der Trockenstoffe auftritt. Vor allem ist der Einsatz von Cobaltsiccativen erschwert, da diese ihre Metallwertigkeit sehr schnell ändern können und dann eine Schwarz-, Grün- oder Braunfärbung zeigen. Emulsionen schließlich sind im allgemeinen nur schwer herstellbar und benötigen der Stabilität wegen eine bestimmte Teilchengröße, weil sie sonst auseinanderfallen und es zur Phasentrennung kommt. Außerdem ist es bislang noch nicht möglich gewesen, Emulsionen gezielt zu thixotropieren oder daraus gar eine "Kompaktfarbe" (d.h. eine Beschichtungsmasse mit so starker Gelstruktur, daß sie im Ruhezustand eine feste Form annimmt) herzustellen.

Das erfindungsgemäße Verdickungsmittel ist für alle drei Systeme gleichermaßen gut verwendbar, kommt aber im Falle der Emulsionen einem besonderen Bedarf entgegen. Mit der Erfin-

derung gelingt es nämlich, eine wasserhaltige Emulsion zu schaffen, die leichter herstellbar ist, eine erhöhte Stabilität unabhängig von der Teilchengröße aufweist, keine zur Verfärbungsgefahr führenden Alkalien enthält und außerdem erstmals mit einer von "schwach" über "mittel" und "stark" bis zum Kompaktzustand reichenden Thixotropie versehen werden kann. Der Emulsion können bei Bedarf auch noch vinyloge Polymerisate und deren Dispersionen bzw. Emulsionen zugesetzt sein. Das Mischungsverhältnis der verschiedenen Bindemittel ist für die Erfindung unwesentlich.

Die Herstellung der Emulsion erfolgt generell in Anwesenheit geeigneter Emulgatoren, die anionisch, kationisch oder nicht-ionogen sein können und die üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Feststoffgewicht des Bindemittels, zum Einsatz kommen. Art und Menge dieser Emulgatoren haben für die Erfindung keine Bedeutung.

Der Wassergehalt der Emulsion kann im Bereich von 0,1 bis 90 Gew.-% liegen (Öl/Wasser oder Wasser/Öl), bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion, und außerdem kann die Emulsion auch noch Lösemittel enthalten. Letzteres ist für thixotrope Massen ein ganz neuartiger Aspekt, der wichtige weitere Vorteile der Erfindung zur Folge hat. So ist es beispielsweise ohne Probleme möglich, Beschichtungsmassen auf wässriger Basis mit einem Lösemittelgehalt unter 10 % herzustellen, wie dies aus Umweltschutzgründen bei lufttrocknenden Beschichtungsmassen in zunehmendem Maße gefordert wird.

Im übrigen ist die Erfindung nicht auf Anstrichstoffe beschränkt, sondern auch bei anderen Beschichtungsmassen wie z. B. Putzen und Ausbesserungsmassen anwendbar, und demgemäß kann das Bindemittel-System auch ein wässriges anorganisches System z. B. auf der Basis von Zement, Kalk oder Gips (ggfs. im Verein mit einem Kunststoffbinder) sein.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern und deren Variationsbreite sowohl hinsichtlich der Bindemittel-Systeme als auch hinsichtlich der Thixotropie-Eigenschaften veranschaulichen. Sofern nicht anders vermerkt, sind die Mengenangaben dabei Gewichtsteile (GT).

Beispiel 1:

Dieses Beispiel beschreibt einen thixotropen Klarlack auf Basis eines wasserverdünnbaren Acrylharzes.

<u>Rezeptur</u>	1a	1b	1c
1.) Acrylharz 30%ig	48	32,46	31,25
2.) Hetero-Polysaccharid, 2-%ig in Wasser	48 (0,96)*	64,93 (1,29)*	62,50 (1,25)*
3.) Xylylendiamin (70 % m, 30 % p)	0,99	0,66	1,25
4.) 3-Aminopropyl- triethoxysilan	0,99	0,66	1,25
5.) Titanchelat	1,92	1,29	3,75

Effekt	Thixotrop	Thixotrop	Kompakt- Thixotrop "Fester Klarlack"
--------	-----------	-----------	-----------------------------------------------

* Die eingeklammerte Zahl gibt die Feststoffmenge des Hetero-Polysaccharids in GT an.

Das Acrylharz wurde aus Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Acrylsäure, Hydroxyethylmethacrylat und einem üblichen Peroxidstarter nach dem Lösungsmittelpolymerisationsverfahren in einem aromatenreichen Benzin hergestellt. Nach Erreichen eines Feststoffgehaltes von 50 % wurde mit Triethylamin auf pH 8,5 eingestellt und mit Wasser verdünnt. Eingesetzt wurde eine Harzlösung mit 30 Gew.% Feststoffgehalt in einem Gemisch aus 30 GT des

Benzins und 40 GT Wasser. Diese Lösung war vollständig mit Wasser verdünnbar und bildete luftgetrocknet einen geschlossenen Lackfilm. Sie besaß Newtonsches Fließverhalten und hatte eine Viskosität von 350 s/20°C/4 nach DIN 53 211.

Der Harzlösung wurde zunächst das wassergequollene Hetero-Polysaccharid zugesetzt und fein verteilt, wobei sich die Viskosität erhöhte. Die anschließende Zugabe (in der Reihenfolge) des Xylylendiamins, des Aminosilans und des Titanchelats führten je nach den Mengenverhältnissen, die im einzelnen in den obigen Rezepturen 1a, 1b und 1c angegeben sind, zu einer schwachen bzw. sehr starken bzw. einer kompakten Thixotropie. Die Zugabe von allein Titanchelat (ohne die Positionen 2, 3 und 4) zur Harzlösung ergab weder eine Viskositätserhöhung noch Thixotropie-Eigenschaften.

Beispiel 2:

Dieses Beispiel beschreibt einen pigmentierten thixotropen Anstrichstoff, seidenglänzend, der für Innen- und Außenanwendungen geeignet ist.

Rezeptur

1.) Styrol/Acrylatdispersion, kolloidfrei 50-%ig in Wasser, mit Emulgatoren stabilisiert	37,93
2.) Hetero-Polysaccharid, 2-%ig in Wasser	40,65
3.) Pigmentpasta, bestehend aus	
18,0 Wasser	
0,9 Entschäumer	
0,8 Konservierungsmittel	
0,3 Calgon N	
10,0 1.2-Propandiol	
70,0 Titandioxid,	
mit wäßriger Ammoniaklösung auf pH 7,5 - 8 eingestellt	19,00

4.) Xylylendiamin	0,40
5.) 3-Aminopropyl-triethoxysilan	0,40
6.) Titanchelat	1,62

In die vorgelegte Dispersion 1 wurde die Position 2 unter Rühren eingegeben und fein verteilt. Danach wurde das Pigment 3 zugesetzt und ebenfalls fein verteilt. Anschließend wurde das Gemisch aus Position 1 + 2 + 3 unter Rühren mit Position 4 und danach mit Position 5 versetzt. Nach gutem Durchrühren des Gesamtgemisches wurde schließlich Position 6 zugegeben. Es trat innerhalb weniger Minuten eine starke Viskositätssteigerung auf, bis sich nach ca. 30 Minuten ein kompaktes Gel ausbildete. Der Anstrichstoff war danach gebrauchsfertig und ließ sich mit den üblichen Geräten auf einen Untergrund auftragen.

Beispiel 3:

Dieses Beispiel beschreibt ebenfalls einen pigmentierten thixotropen Anstrichstoff, seidenglänzend, für Innen- und Außenanwendungen.

Rezeptur

1.) Styrol/Acrylatdispersion gemäß Beispiel 2	37,62
2.) Hetero-Polysaccharid, 2-%ig in Wasser	40,32
3.) Pigmentpaste, bestehend aus	
12,0 Wasser	
4,7 1.2-Propandiol	
4,0 Emulgator	
79,3 Titandioxid	18,85
4.) Xylylendiamin	0,80
5.) 3-Aminopropyl-triethoxysilan	0,80
6.) Titanchelat	1,61

Die Herstellung erfolgte analog Beispiel 2. Es trat wenige Minuten nach Zugabe des Titanchelats eine starke Viskosi-

tätserhöhung auf, die sich nach Abschalten des Rührwerkes innerhalb 20 - 30 Minuten zu einer festen Farbe aufbaute. Der Anstrichstoff war danach gebrauchsfertig und ließ sich mit den üblichen Anwendungsgeräten auf einen Untergrund auftragen.

Beispiel 4

Dieses Beispiel betrifft einen thixotropen lufttrocknenden, unpigmentierten Anstrichstoff, seidenglänzend.

Rezeptur

1.) Alkydharz	46,73
2.) Hetero-Polysaccharid, 2-%ig in Wasser	46,73
3.) Sikkativ	1,68
4.) Xylylendiamin	1,13
5.) 3-Aminopropyl-triethoxysilan	1,49
6.) Titanchelat	2,24

Als Bindemittelbasis (Position 1) diente ein ölmodifiziertes, lufttrocknendes Alkydharz mit einem Gehalt von ca. 45 % Öl und ca. 27 % Phthalsäureanhydrid, das in 70-%iger Lösung in Butylglykol vorlag. Die Säurezahl betrug 50 - 60, auf den Feststoff bezogen, und die Viskosität einer 50-%igen Lösung in Butylglykol lag bei 80 - 120 s/20°C nach DIN 53 211. Die Harzlösung wurde mit wäßriger Ammoniaklösung auf pH 8,5 - 9 eingestellt.

Die Position 1 wurde vorgelegt, und dann wurden unter intensivem Rühren die Positionen 2, 3, 4, 5 und 6 nacheinander zugegeben, wobei jede neu zugefügte Position mit den vorherigen gut gemischt wurde. Etwa 10 Minuten nach der Zugabe der letzten Position ergab sich ein thixotroper Klarlack, der sofort gebrauchsfertig war.

Beispiel 4

Dieses Beispiel betrifft einen thixotropen lufttrocknenden, unpigmentierten Anstrichstoff, seidenglänzend.

Rezeptur

1.) Alkydharz	46,73
2.) Hetero-Polysaccharid, 2-%ig in Wasser	46,73
3.) Sikkativ	1,68
4.) Xylylendiamin	1,13
5.) 3-Aminopropyl-triethoxysilan	1,49
6.) Titanchelat	2,24

Als Bindemittelbasis (Position 1) diente ein ölmodifiziertes, lufttrocknendes Alkydharz mit einem Gehalt von ca. 45 % Öl und ca. 27 % Phthalsäureanhydrid, das in 70-%iger Lösung in Butylglykol vorlag. Die Säurezahl betrug 50 - 60, auf den Feststoff bezogen, und die Viskosität einer 50-%igen Lösung in Butylglykol lag bei 80 - 120 s/20°C nach DIN 53 211. Die Harzlösung wurde mit wässriger Ammoniaklösung auf pH 8,5 - 9 eingestellt.

Die Position 1 wurde vorgelegt, und dann wurden unter intensivem Rühren die Positionen 2, 3, 4, 5 und 6 nacheinander zugegeben, wobei jede neu zugefügte Position mit den vorherigen gut gemischt wurde. Etwa 10 Minuten nach der Zugabe der letzten Position ergab sich ein thixotroper Klarlack, der sofort gebrauchsfertig war.

Beispiel 5:

Dieses Beispiel betrifft einen thixotropen luftofen-trocknenden, unpigmentierten Anstrichstoff.

Rezeptur

1.) Alkydharz	21,02
2.) Hetero-Polysaccharid, 2-%ig in Wasser	62,16
3.) 1.2-Propylenglycol	6,82
4.) entionisiertes Wasser	5,04
5.) Sikkativ	0,90
6.) Topfkonserverer	0,50
7.) Xylylendiamin	0,50
8.) 3-Aminopropyl-triethoxysilan	1,25
9.) Titanchelat	1,81

Als Bindemittelbasis diente ein handelsübliches wasser-verdünnbares, ölmodifiziertes luft- und ofentrocknendes Alkyd-harz, das unneutralisiert in einer 70-%igen Lösung in Butylglykol vorlag. Die Lösung wurde vor dem Einsatz in die Rezeptur noch mit wäßriger Ammoniaklösung auf einen pH-Wert von 8,5 - 9 eingestellt.

Die Position 1 wurde vorgelegt, und dann wurden unter intensivem Rühren die Positionen 2 bis 9 nacheinander zugemischt. Nach Zugabe der letzten Position entstand innerhalb von 15 Minuten ein fester thixotroper Klarlack (Kompaktlack).

Beispiel 6:

Dieses Beispiel beschreibt einen thixotropen luft-trocknenden, unpigmentierten Anstrichstoff.

Rezeptur

1.) Alkydharz gemäß Beispiel 5	16,24
2.) Styrol/Acrylatdispersion gemäß Beispiel 2	16,24
3.) Hetero-Polysaccharid, 2-%ig in Wasser	64,97
4.) Konservierungsmittel	0,37
5.) Trockenstoff	0,19
6.) Xylylendiamin	0,51
7.) 3-Aminopropyl-triethoxysilan	0,58
8.) Titanchelat	0,90

Das Bindemittel war in diesem Fall eine Kombination aus dem wasserverdünnbaren, ölmodifizierten Alkydharz gemäß Beispiel 5 und der schutzkolloidfreien Styrol-Acrylatdispersion gemäß Beispiel 2. Die Herstellung erfolgte analog Beispiel 5. Nachdem alle Positionen zugegeben waren, entstand innerhalb 20 Minuten ein fester thixotroper Klarlack (Kompaktlack).

Beispiel 7:

Dieses Beispiel beschreibt einen thixotropen luft-trocknenden, pigmentierten Anstrichstoff.

Rezeptur

1.) Hetero-Polysaccharid, 2-%ig in Wasser	51,94
2.) Xylylendiamin	0,81
3.) 3-Aminopropyl-triethoxysilan	0,15
4.) Entschäumer	0,01

5.) Styrol-Acrylatdispersion gemäß Beispiel 2	26,00
6.) Konservierungsmittel	0,26
7.) Pigmentpaste, bestehend aus	
79,3 Titandioxid	
4,0 Emulgator	
4,7 1.2-Propylenglycol	
15,0 Wasser	18,75
8.) Kalium-Zirkonium-Carbonat	1,82
9.) Titanchelat	0,26

In diesem Beispiel wurde das Polyamino-Polysaccharid nicht in situ gebildet, sondern vorgefertigt. Dazu wurde die Position 1 vorgelegt, und dann wurden unter Rühren die Positionen 2 und 3 nacheinander zugegeben. Anschließend wurden nacheinander die Positionen 4, 5, 6 und 7 gemischt und homogen verteilt. Schließlich erfolgte gleichzeitig die Zugabe der Positionen 8 und 9. Es entstand ein fester lufttrocknender Anstrichstoff (Kompaktanstrichstoff).

Beispiel 8:

Dieses Beispiel entspricht dem Beispiel 7, betrifft jedoch einen thixotropen lufttrocknenden, unpigmentierten Anstrichstoff.

Rezeptur

1.) Hetero-Polysaccharid, 2-%ig in Wasser	64,20
2.) 3-Aminopropyl-triethoxysilan	1,00
3.) Entschäumer	0,06
4.) Rein-Acrylatdispersion, kolloidfrei	32,20
5.) Kalium-Zirkonium-Carbonat	2,54

Die Herstellung erfolgte analog Beispiel 7. Es entstand nach kurzer Zeit ein fester thixotroper Klarlack (Kompaktlack).

Beispiel 9:

Dieses Beispiel zeigt die Anwendung der Erfindung bei wasserverdünnbarer Beschichtungsmasse wie Zierputz oder Reibeputz auf Basis anorganischer Substanzen mit Kunststoffdispersionsbinder.

Rezeptur

1.) Hetero-Polysaccharid, 2-%ig in Wasser	18,20
2.) Xylylendiamin	0,28
3.) 3-Aminopropyl-triethoxysilan	0,30
4.) Titandioxid (Rutil)	4,50
5.) Antischaummittel	0,10
6.) Konservierungsmittel	0,42
7.) Durcal 130 (mineralischer Füllstoff)	52,50
8.) Styrol/Acrylatdispersion gemäß Beispiel 2, mit wäßriger Ammoniaklösung auf pH 8 - 8,5 eingestellt	20,00
9.) Titanchelat	1,00

In ein für die Herstellung von Putzmaterialien geeignetes Mischgerät wurden die Positionen 1 - 9 nacheinander eingefüllt und intensiv vermischt. Nach ca. 10 bis 20 Minuten stellte sich die erwartete thixotrope Struktur ein. Das Material ist dann sofort verwendbar oder kann in geeigneten Gebinden gelagert werden.

Beispiel 10

Dieses Beispiel beschreibt die nachträgliche Thixotropierung eines handelsüblichen Reibbeputzsystems.

Rezeptur

1.) Handelsübliches Reibbeputzsystem, bestehend aus	
7,2 Propiofan 5 d (BASF)	
3,2 Mowilith d (Hoechst)	
6,6 Wasser	
5,0 Titandioxid	
3,0 Lithopone RS	
2,4 Kreide	
11,9 Quarzsand 1 - 1,5 mm	
31,8 Quarzsand F 42	
27,9 Quarzmehl 4	
1,0 Rostschutzmittel	100,00
2.) Hetero-Polysaccharid, 2-%ig in Wasser	50,00
3.) Xylylendiamin	0,7
4.) 3-Aminopropyl-triethoxysilan	0,8
5.) Titanchelat	1,2

Das fertige Reibbeputzsystem (Position 1) wurde nacheinander mit den Positionen 2, 3, 4 und 5 vermischt und erhielt dadurch nach kurzer Zeit eine feste Thixotropie (Kompakt-Thixotropie).

Beispiel 11

Dieses Beispiel betrifft einen Anstrichstoff mit Zusatz eines Schichtsilikats.

In 27,5 GT Hetero-Polysaccharid (2%ig in Wasser) wurden 5 GT eines glimmerartigen Schichtsilikats der Smectitklasse intensiv eingerührt und feinstverteilt. Anschließend wurden 26 GT einer 50%igen kolloidfreien Reinacrylat-Kunststoffdispersion unter Rühren hinzugemischt. Danach wurden in das Gemisch 39,0 GT einer Titandioxidpasta (die hergestellt war durch schnelles

Verrühren von 79,3 GT Titandioxid, 4 GT Emulgator, 4,7 GT 1.2-Propylenglykol und 12 GT Wasser) hineingerührt und anschließend nacheinander 0,46 GT Xylylendiamin, 0,46 GT 3-Aminopropyltriethoxysilan und 0,6 GT Titanchelat unter intensivem Rühren hinzugefügt. Es entstand eine thixotrope Farbe, die sich mit den üblichen Applikationsgeräten auf ein Substrat aufbringen ließ.

Beispiel 12

Dieses Beispiel betrifft ebenfalls einen Anstrichstoff mit Zusatz eines Schichtsilikats.

Eine unter Rühren vorgefertigte Pasta, bestehend aus 16,0 GT eines glimmerartigen Schichtsilikats der Smectitklasse und 84,0 GT Wasser, wurde im Verhältnis 1:1 mit Hetero-Polysaccharid (2-%ig in Wasser) gemischt. Unter intensivem Rühren wurden dann 30 GT dieses Gemisches mit 30 GT einer kolloidfreien handelsüblichen 50-%igen Styrol-Acrylatdispersion und 39 GT einer Titandioxidpasta vermischt. Anschließend wurden noch 1 GT 3-Aminopropyltriethoxysilan und 0,6 GT Titanchelat hinzugegeben und fein verteilt. Es ergab sich eine gebrauchsfähige thixotrope Farbe, die mit den üblichen Applikationsgeräten auf ein Substrat aufgebracht werden konnte.

Beispiel 13

Dieses Beispiel erläutert die Wirkung einzelner Bestandteile und Zusätze des erfindungsgemäßen Verdickungsmittels.

20 GT eines glimmerartigen, mit Soda aktivierten Tonminerals wurden mit 80 GT Wasser intensiv gemischt. Das Gemisch wird als Pasta 1 bezeichnet. Weiterhin wurden 20 GT des gleichen Tonminerals mit 1,6 GT Hetero-Polysaccharid und 78,4 GT Wasser intensiv vermischt. Dieses Gemisch wird als Pasta 2 bezeichnet.

Während Pasta 1 als Nullprobe den Stand der Technik angibt, wurde Pasta 2 nach der folgenden Tabelle komplettiert und mit den erfindungsgemäßen Zusätzen zur Interaktion gebracht.

Tabelle

Probe	1	2	3	4	5	6
Pasta 1	100	-	-	-	-	-
Pasta 2	-	100	100	100	100	100
3-Aminopropyl- triethoxysilan	-	-	0,5	0,5	0,5	0,5
Xylylendiamin	-	-	-	0,5	0,5	0,5
Titanchelat	-	-	-	-	0,1	-
Zirkoniumchelate	-	-	-	-	-	1,0

Allgemeine Beurteilung des rheologischen Verhaltens

Probe 1:	geschmeidig; thixotrop
Probe 2:	höher viskos als 1, jedoch noch geschmeidig; thixotrop
Probe 3:	höher viskos als 2, jedoch noch geschmeidig; thixotrop
Probe 4:	höher viskos als 3, stark thixotrop
Probe 5:	höher viskos als 4, stark thixotrop
Probe 6:	höher viskos als 4, stark thixotrop

Dieses Beispiel belegt, daß jeder der genannten Zusätze zu einer Steigerung der rheologischen Wirksamkeit des Verdickungsmittels führt.

Beispiel 14

Dieses Beispiel erläutert die Wirkung des erfindungsge-
mäßigen Verdickungsmittels bei einer Alkydharzemulsion. Ausgegangen
wurde dabei von einem üblichen ölmodifizierten Langölalkydhharz
mit einer Öllänge von ca. 63 %; 27 % Phthalsäureanhydrid, mit
Pentaerythrit verestert. Die Endsäurezahl lag unter 8 und die
dynamische Viskosität (50 %ig in Testbenzin) zwischen 50 und
70 Sek. nach DIN 53 211.

Von diesem Alkydharz wurde nach folgender Rezeptur un-
ter schnellem Rühren eine Emulsion hergestellt, die nachfolgend
als "Emulsion 14" bezeichnet wird:

<u>Emulsion 14</u>	57,30	Alkydharz 100-%ig
	24,50	Testbenzin
	2,20	Emulgator
	16,00	Wasser

Als Emulgator diente ein ethoxyliertes Nonylphenol (n=100).

Mit der Emulsion 14 wurden sodann folgende Beschich-
tungsmassen hergestellt und begutachtet:

	14a	14b	14c
Emulsion 14	49,40	40,20	31,00
Wasser	39,45	8,54	-
Hetero-Polysaccharid, 2-%ig in Wasser	9,88	49,6	30,80
Titandioxid-Pasta	-	-	37,12
Pb-Octoat 24 %	0,59	0,78	0,49
Co-Octoat 6 %	0,39	0,59	0,37
Antischaummittel	0,19	0,19	0,12
3-Aminopropyl-triethoxysilan	0,10	0,10	0,10

Bei den Beschichtungsmassen 14a und 14b handelte es sich um Klarlacke, bei der Masse 14c um ein pigmentiertes System. Alle drei Massen hatten eine Trocknungszeit zwischen 1 und 9 Stunden. Die Masse 14a war ganz geringfügig thixotrop, bei den Massen 14b und 14c war die Thixotropie etwas stärker, lag aber auch noch im Bereich "schwach thixotrop".

Im übrigen ist dieses Beispiel besonders geeignet, die erhebliche Verbesserung der Stabilität der Emulsion zu belegen. Die Massen 14a, 14b und 14c blieben über Monate hinweg stabil und zeigten keine Spur einer Phasentrennung, während bei Vergleichsmassen gleicher Zusammensetzung, aber ohne Gehalt an Hetero-Polysaccharid, bereits nach 24 bis 48 h eine irreversible Phasentrennung eintrat.

Beispiel 15

Dieses Beispiel erläutert die Wirkung der Zugabe weiterer Zusatzstoffe zur Emulsion 14. Folgende Beschichtungsmassen wurden hergestellt und begutachtet:

	15a	15b	15c	15d
Emulsion 14	49,3	49,0	39,8	39,4
Hetero-Polysaccharid 2-%ig in Wasser	49,3	49,0	39,1	39,4
Montmorillonit	-	-	7,97	7,8
1.2-Butandiol	-	-	3,29	2,43
Pb-Octoat 24%	0,78	0,98	0,79	0,78
Co-Octoat 6%	0,58	0,64	0,63	0,48
Wasser	-	-	7,97	9,42
Xylylendiamin	0,39	-	0,30	-
3-Aminopropyl- triethoxysilan	0,19	0,19	0,15	0,15
Titanchelat	-	0,19	-	0,15

Bei den Massen 15a bis 15d handelte es sich um stark thixotrope Beschichtungsmassen vom Typ Klarlack.

Beispiel 16

Auch dieses Beispiel erläutert die Wirkung der Zugabe weiterer Zusatzstoffe. Folgende Beschichtungsmassen wurden hergestellt und begutachtet:

	16a	16b
Emulsion 14	27,81	25,22
Wasser	15,42	14,22
Hetero-Polysaccharid, 2-%ig in Wasser	20,0	25,40
Montmorillonit	5,54	4,58
Cellulose Typ Tylose C 300 2-%ig in Wasser	7,7	-
Titanpasta	22,1	28,4
Pb-Octoat 24 %	0,44	0,64
Co-Octoat 6 %	0,22	0,45
Antischaummittel	0,01	0,09
Xylylendiamin	0,22	-
3-Aminopropyl-triethoxysilan	0,10	0,45
Chelatkomplex	0,44	0,55

Die Massen 16a und 16b waren pigmentierte Beschichtungsmassen mit starker Thixotropie. Bei der Masse 16a wurde dabei neben dem Hetero-Polysaccharid noch ein Cellulose-Derivat als zusätzliches Schutzkolloid eingesetzt.

Beispiel 17

Dieses Beispiel beschreibt ein Bindemittelgemisch aus einer Emulsion und einer vinylogenen Dispersion. Als Emulsion wurde wiederum die Emulsion 14 gemäß Beispiel 14 eingesetzt und als Dispersion eine handelsübliche Acrylat/Styrol-Copolymer-Disper-

sion mit einem Festkörpergehalt von ca. 50 %, anionaktiv eingestellt und schutzkolloidfrei. Folgende Beschichtungsmassen wurden hergestellt und begutachtet:

	17a	17b
Emulsion 14	16,18	17,00
Acrylat/Styrol-Copolymer Dispersion 50-%ig in Wasser	32,30	33,20
Heteropolysaccharidlösung 2-%ig in Wasser	24,62	15,0
1.2-Butandiol	1,60	-
Titanpasta	24,20	34,0
Pb-Octoat 24 %	0,30	0,40
Co-Octoat 6 %	0,30	0,30
3-Aminopropyl-triethoxysilan	0,10	0,10
Chelatkomplex	0,40	-

Bei diesen beiden Massen handelt es sich um thixotrope pigmentierte Beschichtungsmassen. Die Thixotropie der Masse 17a war dabei stärker als die Thixotropie der Masse 17b.

Beispiel 18

Dieses Beispiel betrifft ein UV-härtendes Bindemittel für Holzbeschichtungen. Ausgegangen wurde dabei von einem handelsüblichen Harz vom Typ Urethanacrylat (Isophorondiisocyanat mit 2-Hydroxyethylacrylat addiert), das mit 20 % Trimethylolpropan-triacrylat versetzt und noch mit 30 % Butylacetat vermischt war. Aus dieser Harzmischung wurden nach folgender Rezeptur unter kräftigem Rühren folgende Beschichtungsmassen hergestellt

	18a	18b
Harzmischung	40,0	35,0
Emulgator	1,0	1,0
Hetero-Polysaccharid, 2-%ig in Wasser	14,0	19,0
Wasser	44,9	44,5
3-Aminopropyl-triethoxysilan	0,1	0,1
Chelatkomplex	-	0,4

Es entstand eine stabile Emulsion, die im Falle der Masse 18a eine leichte und im Falle der Masse 18b eine stabile starke Thixotropie aufwies. Beide Massen ließen sich nach Zusatz von 1 % eines handelsüblichen radikalischen Starters (Benzoin-ether) mit üblichen UV-Bestrahlungsgeräten auf Substraten wie Holz oder Papier gut aushärten.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verdickungsmittel für Beschichtungsmassen, die ein mit Wasser verdünnbares oder verträgliches Bindemittel enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß das Verdickungsmittel ein mit einem aminofunktionellen Silan umgesetztes Hetero-Polysaccharid ist, wobei das Mengenverhältnis von Hetero-Polysaccharid zu Silan im Bereich von 10:1 bis 1:5, vorzugsweise im Bereich 5:1 bis 1:2 Gewichtsteilen liegt.
2. Verdickungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Hetero-Polysaccharid im wassergequollenen Zustand mit einem Feststoffgehalt von 1 - 3 Gew.-% vorliegt.
3. Verdickungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das aminofunktionelle Silan ein Aminoalkyltrialkoxysilan ist.
4. Verdickungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Verdickungsmittel der Beschichtungsmasse in einem Mengenanteil von 0,1 - 20 Gew.-% Feststoff, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungsmasse, zugesetzt ist.
5. Verdickungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dem Verdickungsmittel zusätzlich ein primäres oder sekundäres Amin, bevorzugt ein Diamin zugesetzt ist, wobei die Menge an Amin bis zu 10 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungsmasse.
6. Verdickungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dem Verdickungsmittel zusätzlich ein quellfähig aktiviertes Schichtsilikat, bevorzugt

Bentonit, Montmorillonit, Illit, Vermiculit und/oder Smectit, zugesetzt ist, wobei die Menge an Schichtsilikat bis zu 25 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungsmasse.

7. Verdickungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dem Verdickungsmittel zusätzlich ein Chelatkomplex, bevorzugt Titanchelat und/oder Zirkoniumchelät, zugesetzt ist, wobei die Menge an Chelatkomplex bis zu 10 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungsmasse.

8. Verdickungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Verdickungsmittel als fertiges Umsetzungsprodukt der Beschichtungsmasse zugesetzt ist.

9. Verdickungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Verdickungsmittel in situ gebildet ist, indem die einzelnen Reaktionspartner aufeinanderfolgend der Beschichtungsmasse zugegeben sind.

10. Verwendung des Verdickungsmittels nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Thixotropierung von Beschichtungsmassen, deren Bindemittel eine Kunstharz-Dispersion in Wasser, ein wasserlösliches Kunstharz und/oder eine ggfs. mit einem Lösemittel versetzte Kunstharz-Emulsion vom Typ Öl/Wasser oder Wasser/Öl ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/DE 87/00450

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ⁴ C 09 D 7/00; C 09 D 5/04		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched *		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁴	C 08 B; C 09 D; C 08 L	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are included in the Fields Searched *		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *		
Category *	Citation of Document, ** with indication, where appropriate, of the relevant passages **	Relevant to Claim No. **
Y	J. Soc. Cosmet. Chem., vol. 32, September/October 1981, P.A. Ciullo: "Rheological properties of magnesium aluminium silicate/xanthan gum dispersions", pages 275-285 see page 280, drawing 2	1-10
Y	EP, A, 0144135 (I.C.I.) 12 June 1985 see example 1 and claim 1 (cited in the application)	1-10
A	FR, A, 2157814 (BRITISH TITAN LTD) 8 June 1973	
A	FR, A, 2212405 (BRITISH STEEL CO.) 26 July 1974	
A	Patent Abstracts of Japan, vol. 9, No. 254 (C-308)(1977), 11 October 1985, & JP, A, 60108479 (NIPPON YUSHI K.K.) 13 June 1985	
A	Carbohydrate Research, vol. 87, 1980, Elsevier Scientific Publishing Co., (Amsterdam, NL), J.L. Groff et al.: "The	
<p>* Special categories of cited documents: **</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"A" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
14 January 1988 (14.01.88)	10 February 1988 (10.02.88)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
EUROPEAN PATENT OFFICE		

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		
Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
A	<p>incorporation of amino groups into cross-linked Sepharose by use of (3-aminopropyl) triethoxysilane", pages 302-305</p> <p>--</p> <p>US, A, 3438915 (THEODORE GIRARD) 15 April 1969 (cited in the application)</p> <p>-----</p>	

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

DE 8700450

SA 18918

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 28/01/88. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0144135	12-06-85	AU-A- 3461984	09-05-85
		JP-A- 60112869	19-06-85
		GB-A, B 2151248	17-07-85
		AU-B- 560547	09-04-87
FR-A- 2157814	08-06-73	DE-A, B, C 2244462	03-05-73
		GB-A- 1362054	30-07-74
		US-A- 3892791	01-07-75
		CA-A- 971181	15-07-75
FR-A- 2212405	26-07-74	DE-A- 2364746	04-07-74
		GB-A- 1458967	22-12-76
		BE-A- 809428	02-05-74
US-A- 3438915	15-04-69	NL-A- 6405385	16-11-64
		DE-A- 1519178	11-12-69
		FR-A- 1395294	
		GB-A- 1053144	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE 87/00450

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶ Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int. Cl. 4 C 09 D 7/00; C 09 D 5/04																				
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE <div style="text-align: right; margin-right: 100px;">Recherchierter Mindestprüfstoff⁷</div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 30%; padding: 5px;">Klassifikationssystem</td> <td style="padding: 5px;">Klassifikationssymbole</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Int. Cl. 4</td> <td style="padding: 5px;">C 08 B; C 09 D; C 08 L</td> </tr> </table> <p style="text-align: center; margin-top: 10px;">Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸</p>			Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	Int. Cl. 4	C 08 B; C 09 D; C 08 L														
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole																			
Int. Cl. 4	C 08 B; C 09 D; C 08 L																			
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%; padding: 5px;">Art*</th> <th style="width: 70%; padding: 5px;">Kennzeichnung der Veröffentlichung¹¹, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile¹²</th> <th style="width: 20%; padding: 5px;">Betr. Anspruch Nr.¹³</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">Y</td> <td style="padding: 5px;">J. Soc. Cosmet. Chem., Band 32, September/Oktober 1981, P. A. Ciullo: "Rheological properties of magnesium aluminum silicate/xanthan gum dispersions", Seiten 275-285 siehe Seite 280, Zeichnung 2 --</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-10</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">Y</td> <td style="padding: 5px;">EP, A, 0144135 (I.C.I.) 12. Juni 1985 siehe Beispiel 1 und Patentanspruch 1 in der Anmeldung erwähnt --</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-10</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">FR, A, 2157814 (BRITISH TITAN LTD) 8. Juni 1973 --</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">FR, A, 2212405 (BRITISH STEEL CO.) 26. Juli 1974 --</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">Patent Abstracts of Japan, Band 9, Nr. 254 (C-308)(1977), 11. Oktober 1985, & JP, A, 60108479 (NIPPON YUSHI K.K.) 13. Juni 1985</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³	Y	J. Soc. Cosmet. Chem., Band 32, September/Oktober 1981, P. A. Ciullo: "Rheological properties of magnesium aluminum silicate/xanthan gum dispersions", Seiten 275-285 siehe Seite 280, Zeichnung 2 --	1-10	Y	EP, A, 0144135 (I.C.I.) 12. Juni 1985 siehe Beispiel 1 und Patentanspruch 1 in der Anmeldung erwähnt --	1-10	A	FR, A, 2157814 (BRITISH TITAN LTD) 8. Juni 1973 --		A	FR, A, 2212405 (BRITISH STEEL CO.) 26. Juli 1974 --		A	Patent Abstracts of Japan, Band 9, Nr. 254 (C-308)(1977), 11. Oktober 1985, & JP, A, 60108479 (NIPPON YUSHI K.K.) 13. Juni 1985	
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³																		
Y	J. Soc. Cosmet. Chem., Band 32, September/Oktober 1981, P. A. Ciullo: "Rheological properties of magnesium aluminum silicate/xanthan gum dispersions", Seiten 275-285 siehe Seite 280, Zeichnung 2 --	1-10																		
Y	EP, A, 0144135 (I.C.I.) 12. Juni 1985 siehe Beispiel 1 und Patentanspruch 1 in der Anmeldung erwähnt --	1-10																		
A	FR, A, 2157814 (BRITISH TITAN LTD) 8. Juni 1973 --																			
A	FR, A, 2212405 (BRITISH STEEL CO.) 26. Juli 1974 --																			
A	Patent Abstracts of Japan, Band 9, Nr. 254 (C-308)(1977), 11. Oktober 1985, & JP, A, 60108479 (NIPPON YUSHI K.K.) 13. Juni 1985																			
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"/.</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>																				
IV. BESCHEINIGUNG <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 14. Januar 1988 </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Absenddatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: right; font-weight: bold;">10 FEB 1988</div> </td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;"> Internationale Recherchenbehörde <div style="text-align: center;">Europäisches Patentamt</div> </td> <td style="padding: 5px;"> Unterschrift des Bevollmächtigten Bediensteten <div style="text-align: right;"> P.C.G. VAN DER PUTTEN </div> </td> </tr> </table>			Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 14. Januar 1988	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: right; font-weight: bold;">10 FEB 1988</div>	Internationale Recherchenbehörde <div style="text-align: center;">Europäisches Patentamt</div>	Unterschrift des Bevollmächtigten Bediensteten <div style="text-align: right;"> P.C.G. VAN DER PUTTEN </div>														
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 14. Januar 1988	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: right; font-weight: bold;">10 FEB 1988</div>																			
Internationale Recherchenbehörde <div style="text-align: center;">Europäisches Patentamt</div>	Unterschrift des Bevollmächtigten Bediensteten <div style="text-align: right;"> P.C.G. VAN DER PUTTEN </div>																			

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Seit. Ansoruch Nr.
A	Carbohydrate Research, Band 87, 1980, Elsevier Scientific Publishing Co., (Amsterdam, NL), J.L. Groff et al.: "The incorporation of amino groups into cross-linked Sepharose by use of (3-aminopropyl)triethoxysilane", Seiten 302-305 --	
A	US, A, 3438915 (THEODORE GIRARD) 15. April 1969 in der Anmeldung erwähnt -----	

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

DE 8700450
SA 18918

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 28/01/88.
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0144135	12-06-85	AU-A- 3461984	09-05-85
		JP-A- 60112869	19-06-85
		GB-A, B 2151248	17-07-85
		AU-B- 560547	09-04-87
FR-A- 2157814	08-06-73	DE-A, B, C 2244462	03-05-73
		GB-A- 1362054	30-07-74
		US-A- 3892791	01-07-75
		CA-A- 971181	15-07-75
FR-A- 2212405	26-07-74	DE-A- 2364746	04-07-74
		GB-A- 1458967	22-12-76
		BE-A- 809428	02-05-74
US-A- 3438915	15-04-69	NL-A- 6405385	16-11-64
		DE-A- 1519178	11-12-69
		FR-A- 1395294	
		GB-A- 1053144	

ETQ FORM 10473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82